

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

09/691, 915

(equivalent of US 5,415,061)

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 675 340

(21) N° d'enregistrement national :

92 04885

(51) Int Cl<sup>5</sup> : A 01 N 37/40//(A 01 N 37/40, 35:06, 41:10)

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 14.04.92.

(71) Demandeur(s) : RHONE POULENC AGRICULTURE LTD — GB.

(30) Priorité : 17.04.91 GB 9108199.

(72) Inventeur(s) : Hewett Richard Henry et Luscombe Brian Malcom.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 23.10.92 Bulletin 92/43.

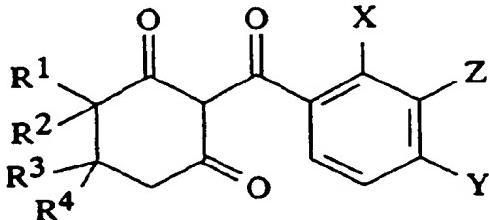
(73) Titulaire(s) :

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche : Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.

(74) Mandataire : Rhône-Poulenc Agrochimie.

(54) Compositions herbicides nouvelles et leur procédé d'utilisation pour lutter contre des mauvaises herbes.

(57) L'invention concerne des compositions herbicides comprenant (a) du bromoxynil et (b) un dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione de formule générale I:



dans laquelle

X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> représentent divers substituants.

L'invention concerne également des compositions herbicides contenant des sels ou esters, acceptables en agriculture, de ces composés.

Application: Procédé de lutte contre la croissance de mauvaises herbes au moyen de ces compositions dont les constituants présentent une action synergique.

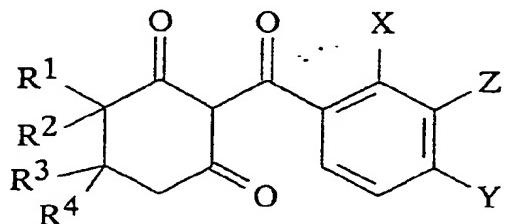
FR 2 675 340 - A1



La présente invention a pour objet un procédé de lutte contre la croissance de mauvaises herbes par application de bromoxynil ou d'un de ses sels ou esters acceptables en agriculture et de certaines 2-benzoyl-5 cyclohexane-1,3-diones ou de leurs sels acceptables en agriculture, ainsi que des compositions les contenant.

La présente invention utilise des dérivés de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione répondant à la formule générale I :

10



I

dans laquelle

- (i) Z représente un atome d'hydrogène ;  
 R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un  
 15 groupe méthyle,

$R^3$  et  $R^4$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

5        X représente un atome de chlore ou un groupe nitro,

Y représente un groupe méthylsulfonyle ou trifluorométhyle ; ou bien

(ii)      Z représente un atome de chlore ;

10      $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  représentent chacun un atome d'hydrogène,

      X représente un atome de chlore ; et

Y représente un groupe méthylsulfonyle ;

15     et leurs sels formés avec des bases acceptables en agriculture [qui répondent aux formules générales figurant dans les descriptions des brevets européens publiés sous les N°s 135 191, 137 963 et 186 118 décrivant des herbicides de pré- et/ou post-levée].

20     Dans certains cas, les groupes  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  contribuent à une isomérie optique et/ou une stéréoisomérie. Toutes ces formes entrent dans le cadre de la présente invention.

Les composés de formule générale I comprennent

25     A.      la 2-(2-chloro-4-méthylsulfonylbenzoyl)cyclo-

xane-1,3-dione

B.      la 2-(2-chloro-4-méthylsulfonylbenzoyl)-5,5-

diméthylcyclohexane-1,3-dione

C.      la 2-(2-chloro-4-méthylsulfonylbenzoyl)-4,4-

diméthylcyclohexane-1,3-dione

30     D.      la 2-(4-méthylsulfonyl-2-nitrobenzoyl)cyclo-

hexane-1,3-dione

E.      la 2-(2-nitro-4-trifluorométhylbenzoyl)cyclohe-

xane-1,3-dione

F.      la 2-(2-chloro-4-trifluorométhylbenzoyl)cyclo-

35     hexane-1,3-dione

- G. la 2-(4-méthylsulfonyl-2-nitrobenzoyl)-5,5-diméthylcyclohexane-1,3-dione  
 H. la 2-(2-nitro-4-trifluorométhylbenzoyl)-5,5-diméthylcyclohexane-1,3-dione  
 5 I. la 2-(2-nitro-4-trifluorométhylbenzoyl)-4,4-diméthylcyclohexane-1,3-dione  
 J. la 2-(4-méthylsulfonyl-2-nitrobenzoyl)-4,4-diméthylcyclohexane-1,3-dione  
 K. la 2-(2-nitro-4-trifluorométhylbenzoyl)-5-  
 10 méthylcyclohexane-1,3-dione  
 L. la 2-(2-chloro-4-méthylsulfonylbenzoyl)-5-méthylcyclohexane-1,3-dione  
 M. la 2-(2-nitro-4-méthylsulfonylbenzoyl)-5-  
 méthylcyclohexane-1,3-dione  
 15 N. la 2-(2,3-dichloro-4-méthylsulfonylbenzoyl)cyclohexane-1,3-dione.

Les lettres sont attribuées aux composés précités à des fins d'identification et de référence.

Le bromoxynil [3,5-dibromo-4-hydroxybenzonitrile] peut être utilisé pour la lutte contre les mauvaises herbes en post-levée dans les cultures de maïs, de blé et d'orge. Bien qu'il soit possible de lutter contre une large gamme de mauvaises herbes à feuilles larges, la lutte contre certaines espèces importantes, par exemple 20 Amaranthus retroflexus, Ipomoea purpurea et Sida spinosa, est non fiable. Eu égard à une absence d'activité rémanente dans le sol, le bromoxynil ne permet pas de lutter contre les mauvaises herbes qui lèvent après application. Le bromoxynil ne possède aucune activité utile contre les 25 mauvaises herbes faisant partie des graminées ou des Cypéracées.

Il doit être entendu que, lorsqu'il est fait référence dans la présente invention au "bromoxynil", ce terme désigne, lorsque le contexte le permet, le bromoxynil [3,5-dibromo-4-hydroxybenzonitrile] sous forme du 30

phénol formant le composé-mère (équivalent d'acide : e.a.) ou bien d'un de ses sels ou esters acceptables en agriculture, de préférence un sel métallique ou un sel d'amine ou un ester de ce composé formé avec un acide alcanoïque 5 contenant 2 à 10 atomes de carbone.

En résultat de recherches et d'expérimentations, il a été trouvé à présent que l'utilisation de dérivés de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione en association avec le bromoxynil accroît la capacité du bromoxynil à 10 lutter contre un large spectre de mauvaises herbes à feuilles larges, de graminées et de Cypéracées simultanément par une activité foliaire et une activité rémanente dans le sol.

Outre cette découverte, il a été trouvé que 15 l'activité herbicide mixte d'associations de dérivés de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione et de bromoxynil contre certaines espèces est supérieure à l'activité escomptée lors d'une application en post-levée (par exemple sous forme d'une application par pulvérisation en post-levée), 20 ce qui signifie que l'activité herbicide d'associations de dérivés de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione et de bromoxynil a présenté un degré inattendu de synergisme (tel qu'il a été défini par P.M.L. Tammes, Netherlands Journal of Plant Pathology, 70 (1964), pages 73-80, dans un article intitulé 25 "Isoboles, a graphic representation of synergism in pesticides", et par L.E. Limpel et collaborateurs, Proceedings of the North East Weed Control Conference, 16 (1962), pages 48-53 dans un article intitulé "Weed Control by dimethyl tetrachloro terephthalate alone and in certain 30 mixtures").

L'effet synergique remarquable confère une fiabilité améliorée de la lutte contre un certain nombre d'espèces de mauvaises herbes et permet de réduire la quantité d'ingrédients actifs utilisée.

En conséquence, la présente invention propose un procédé pour lutter contre la croissance de mauvaises herbes dans un milieu, qui consiste à appliquer à ce milieu (a) du bromoxynil et (b) un dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione répondant à la formule générale I définie ci-dessus ou un de ses sels formés avec une base acceptable en agriculture. A cette fin, l'herbicide dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione et le bromoxynil sont utilisés habituellement sous forme de compositions herbicides (c'est-à-dire en association avec des diluants ou véhicules et/ou agents tensio-actifs compatibles, convenant pour l'utilisation dans des compositions herbicides), par exemple de la manière décrite ci-après.

Des composés appréciés répondant à la formule générale I sont ceux dans lesquels

Z représente un atome d'hydrogène ; et

R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> représentent l'un et l'autre des atomes d'hydrogène ou bien représentent l'un et l'autre des groupes méthyle.

Des composés avantageux répondant à la formule générale I sont ceux dans lesquels R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent l'un et l'autre des atomes d'hydrogène ou bien représentent l'un et l'autre des groupes méthyle, et R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> représentent l'un et l'autre des atomes d'hydrogène ou bien représentent l'un et l'autre des groupes méthyle.

Les quantités de l'herbicide dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione et de bromoxynil appliquées varient suivant la nature des mauvaises herbes, les compositions utilisées, le temps d'application, les conditions climatiques et édaphiques et (lorsque ces composés sont utilisés pour lutter contre la croissance de mauvaises herbes dans des zones de culture) la nature des cultures. Lors de l'application à une zone de culture, le taux d'application doit être suffisant pour permettre de lutter contre la croissance de mauvaises herbes sans

provoquer un endommagement permanent notable de la culture. En général, ces facteurs étant pris en considération, des taux d'application de 0,5 g à 500 g de e.a. de l'herbicide dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione et de 2 g à 350 g de e.a. de bromoxynil par hectare donnent de bons résultats. Cependant, il doit être entendu que de plus forts ou plus faibles taux d'application peuvent être utilisés, suivant le problème particulier rencontré dans la lutte contre les mauvaises herbes.

10 L'herbicide dérivé du cyclohexane et le bromoxynil, en association, peuvent être utilisés pour lutter sélectivement contre la croissance de mauvaises herbes, par exemple pour lutter contre la croissance des espèces mentionnées ci-après, par application en pré-levée ou, de préférence, en post-levée de manière directionnelle ou non directionnelle, par exemple par pulvérisation directionnelle ou non directionnelle, à un milieu infesté par des mauvaises herbes qui est une zone utilisée, ou destinée à être utilisée, pour des cultures, par exemple 15 des cultures de céréales telles que le blé, l'orge, l'avoine, le seigle, le maïs et le riz, le soja, la féverole et les haricots nains, les pois, la luzerne, le cotonnier, les arachides, le lin, les oignons, les carottes, le colza, le tournesol, et des prairies permanentes ou semées avant ou après semis de la culture ou bien 20 avant ou après levée de la culture. Pour lutter sélectivement contre des mauvaises herbes dans un milieu infesté par des mauvaises herbes qui est une zone utilisée, ou destinée à être utilisée, pour des cultures, par exemple les 25 cultures mentionnées précédemment, des taux d'application de 25 g à 500 g de e.a. de l'herbicide dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione et de 150 g à 350 g de e.a. de bromoxynil par hectare conviennent particulièrement.

30 Conformément à une caractéristique de la présente invention, il est proposé un procédé pour lutter

contre la croissance de mauvaises herbes dans un milieu utilisé pour la culture du maïs, du blé ou de l'orge, qui consiste à appliquer à ce milieu (a) du bromoxynil et (b) un dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione de formule 5 générale I, suivant la définition précitée, ou d'un de ses sels formés avec une base acceptable en agriculture. Les taux d'application des composés (a) et (b) sont compris avantageusement dans l'intervalle de 2 à 350, mieux encore de 150 à 350 (de préférence de 200 à 300) g de e.a./ha, et 10 de 0,5 à 500, mieux encore de 25 à 500 et de préférence de 50 à 400 (par exemple de 50 à 250) g de e.a./ha, respectivement, en un rapport, en poids/poids, compris dans l'intervalle de 700:1 à 1:250, avantageusement de 14:1 à 1:3,33, mieux encore de 6:1 à 1:2 et de préférence de 6:1 à 15 1:1,25 d'équivalent d'acide (a) à l'équivalent d'acide (b).

Ce procédé peut être utilisé pour lutter contre un large spectre d'espèces de mauvaises herbes dans les cultures de maïs, de blé et d'orge par application en post-levée sans endommagement permanent notable de la culture. 20 L'utilisation mixte décrite ci-dessus permet d'obtenir à la fois une activité foliaire et une activité rémanente.

L'expression "application en pré-levée" désigne l'application au sol dans lequel les graines ou les jeunes pousses des mauvaises herbes sont présentes avant levée des 25 mauvaises herbes au-dessus de la surface du sol. L'expression "application en post-levée" désigne l'application aux parties aériennes ou à découvert des mauvaises herbes qui ont levé au-dessus de la surface du sol. L'expression "activité foliaire" désigne l'activité herbicide engendrée 30 par application aux parties aériennes ou à découvert des mauvaises herbes qui ont levé au-dessus de la surface du sol. L'expression "activité résiduelle" désigne l'activité herbicide engendrée par application au sol dans lequel les graines ou les jeunes pousses des mauvaises herbes sont 35 présentes avant levée des mauvaises herbes au-dessus de la

surface du sol, les jeunes pousses présentes au moment de l'application ou bien qui germent après application à partir des graines présentes dans le sol étant ainsi détruites.

5 Les mauvaises herbes contre lesquelles il est possible de lutter par le procédé comprennent : dans les mauvaises herbes à feuilles larges, Abutilon theophrasti, Amaranthus retroflexus, Ambrosia trifida, Amsinckia intermedia, Anthemis arvensis, Bidens pilosa, Brassica kaber, Chenopodium album, Ipomoea spp (par exemple I. hederacea, I. purpurea), Kochia scoparia, Matricaria spp, Polygonum spp (par exemple P. aviculare, P. convolvulus, P. pennsylvanicum, P. persicaria, P. scabrum), Raphanus raphanistrum, Sesbania exaltata, Sida spinosa, Solanum spp (par exemple S. elaeagnifolium, S. nigrum, S. nostratum, S. sarrachoides), Sonchus oleraceus, Stellaria media, Thlaspi arvense, Xanthium pensylvanicum ; dans les mauvaises herbes faisant partie des graminées, Digitaria sanguinalis, Echinochloa crus-galli et Eleusine indica ; et dans les 20 cypéracées, Cyperus spp (par exemple C. esculentus et C. rotundus).

Conformément à la pratique usuelle, un mélange en réservoir peut être préparé avant l'utilisation par mélange de formulations distinctes des différents constituents herbicides, ou bien des formulations séparées peuvent être appliquées indépendamment dans le temps.

Les expériences suivantes illustrent la présente invention par démonstration de l'activité synergique du bromoxynil et des dérivés de 2-benzoyl-30 cyclohexane-1,3-dione.

EXPERIENCE 1

Expérience conduite dans une serre, mettant en évidence le synergisme biologique entre le bromoxynil et la 2-(2-chloro-4-méthylsulfonylbenzoyl)cyclohexane-1,3-dione

5   [Composé A]

Une large gamme de doses de bromoxynil, à savoir 9, 18, 35, 70 et 140 g de e.a./ha (sous forme du phénol technique) et de 2-(2-chloro-4-méthylsulfonylbenzoyl)cyclohexane-1,3-dione, à savoir 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 8, 10 16, 31, 63 et 125 g de e.a./ha (sous forme de la substance technique) a été appliquée dans de l'acétone à un volume de pulvérisation de 290 l/ha à six pots de fleurs identiques en matière plastique de 7,5 cm de côté remplis de terre végétale dans laquelle ont été plantées trois jeunes pousses d'Abutilon theophrasti au stade 1 feuille ou 15 3 jeunes pousses d'Amaranthus retroflexus au stade 4 feuilles, ou bien 2 jeunes pousses de Brassica kaber au stade 2-3 feuilles.

Après pulvérisation, les pots ont été disposés 20 en blocs randomisés dans une serre et ont été soumis à une sub-irrigation. Au bout de 19 jours, le poids frais de végétation dans chaque pot a été déterminé. Les poids frais moyens ont été utilisés pour calculer le pourcentage d'inhibition de chaque espèce, de la manière suivante : 25 poids moyen dans les pots non traités - poids moyen dans les pots traités

$$\times 100$$

poids moyen dans les pots non traités

30                 Lorsque cela était possible, les valeurs escomptées (E) pour les traitements utilisant des mélanges de la cyclohexanidine et du bromoxynil ont été calculées à partir des résultats obtenus avec les constituants appliqués seuls (X et Y) au moyen de la formule de Limpel 35 et collaborateurs (1962) :

$$E = X + Y - \frac{XY}{100}$$

dans laquelle E, X et Y désignent les pourcentages d'inhibition de croissance.

En outre, les valeurs de DE<sub>90</sub> ou de DE<sub>50</sub> (les taux d'application engendrant respectivement une inhibition de 90 % et une inhibition de 50 % de la croissance) ont été calculées, de la manière appropriée, à partir des résultats obtenus pour les dérivés de cyclohexanedione seuls et avec des taux croissants de bromoxynil. Les valeurs de DE<sub>90</sub> ou de DE<sub>50</sub> ont été ensuite utilisées pour représenter graphiquement une isobole pour chaque espèce.

Les résultats de pourcentage d'inhibition de croissance, les valeurs de DE<sub>90</sub> ou DE<sub>50</sub> qu'ils représentent et les valeurs escomptées calculées pour des mélanges sont mentionnés sur le Tableau I suivant :

11

Composé A appliqué	Taux de bromoxynil (g de e.a./ha)	% d'inhibition de croissance			Brassica kaber
		Abutilon theophrasti	Amaranthus retroflexus		
2	0	33	22		0
4	0	53	25		0
8	0	64	38		1
16	0	59	46		18
31	0	66	78		68
63	0	80	93		89
125	0	86	91		98
	DE <sub>50</sub> : 5,51	DE <sub>90</sub> : 76,25	DE <sub>90</sub> : 65,95		
0	9	17	10		45
0	18	8	58		69
0	35	26	67		61
0	70	32	68		100
0	140	52	73		
	DE <sub>50</sub> : 113,72	DE <sub>90</sub> : 138,15	DE <sub>90</sub> : 36,38		
		Observé	Escompté	Observé	Escompté
1	9	22	-	41	-
2	9	41	44	74	30
4	9	75	59	73	33
8	9	80	68	76	44
16	9	86	64	95	51
31	9	89	70	100	80
	DE <sub>50</sub> : 2,55	NA	DE <sub>90</sub> : 9,62	NA	DE <sub>90</sub> : 2,58
1	18	60	-	76	-
2	18	74	38	90	67
4	18	79	57	75	69
8	18	84	67	89	74
16	18	87	62	97	77
	DE <sub>50</sub> : <1	NA	DE <sub>90</sub> : 4,18	NA	DE <sub>90</sub> : 2,65

TABLEAU I

Composé A appliquée	Taux de bromoxynil (g de e.a./ha)	% d'inhibition de croissance			Brassica kaber
		Abutilon theophrasti	Amaranthus retroflexus	DE <sub>90</sub>	
0,5	35	18	-	71	-
1	35	52	-	71	88
2	35	58	50	87	100
4	35	81	65	74	-
8	35	76	73	99	100
	DE <sub>50</sub> : 1,50	NA	DE <sub>90</sub> : 2,05	NA	61
			DE <sub>90</sub> : 0,52	NA	61
0,25	70	34	-	65	-
0,5	70	44	-	72	100
1	70	57	-	91	99
2	70	76	54	88	-
4	70	86	68	75	100
8	70	92	76	93	100
	DE <sub>50</sub> : 0,59	NA	DE <sub>90</sub> : 1,92	NA	100
			DE <sub>90</sub> : <0,25	NA	100

"--" Non calculé

"NA" Non applicable

TABLEAU I (suite)

Les valeurs escomptées étant inférieures aux valeurs observées réellement avec les mélanges, cela démontre nettement le synergisme. En outre, les isoboles produites, représentées ci-après sur les Figures I, II et 5 III, étaient nettement des coupes de type III (Tammes op. cit. page 75, Figure 2) caractéristiques d'un synergisme.

#### EXPERIENCE 2

Expérience conduite dans une serre, mettant en évidence un synergisme biologique entre le bromoxynil et des dérivés 10 de cyclohexane-1,3-dione

Une série d'expériences a été effectuée pour déterminer la nature de l'interaction biologique entre le bromoxynil et des dérivés de 2-cyclohexane-1,3-dione. Les dérivés étaient les composés B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, 15 L, M et N. Une large gamme de doses de bromoxynil (sous forme du phénol technique) et des dérivés de 2-benzoyl-cyclohexane-1,3-dione a été appliquée dans de l'acétone à un volume de pulvérisation de 290 l/ha à six pots de fleurs identiques en matière plastique de 7,5 cm de côté remplis 20 de terre végétale dans laquelle avaient été plantées des jeunes pousses de l'espèce de mauvaises herbes choisie comme cible. Les doses de chaque constituant ont été choisies en fonction de la sensibilité de l'espèce de mauvaises herbes et sont mentionnées sur les tableaux des 25 résultats. Les stades de croissance des plantes au moment de la pulvérisation sont également présentés avec les résultats.

Après pulvérisation, les pots ont été disposés en blocs randomisés dans une serre et ont été soumis à une 30 sub-irrigation. Au bout de 19 jours, le poids frais de végétation dans chaque pot a été déterminé. Les poids frais moyens ont été utilisés pour calculer le pourcentage d'inhibition de chaque espèce, de la manière décrite dans l'expérience A.

Les résultats de pourcentage d'inhibition de croissance, des valeurs de DE<sub>90</sub> et de DE<sub>50</sub> appropriées qu'ils représentent et les valeurs escomptées calculées pour les mélanges de dérivés de cyclohexanedione et de 5 bromoxynil sont présentés sur les Tableaux II à X. Sur les tableaux suivants, le terme "Ob" représente les résultats observés et le terme "Es" représente les valeurs escomptées pour les divers mélanges. Les abréviations suivantes sont utilisées sur les Tableaux :

10	ABUTH	=	<u>Abutilon theophrasti</u>
	BIDPI	=	<u>Bidens pilosa</u>
	DIGSA	=	<u>Digitaria sanguinalis</u>
	ECHCG	=	<u>Echinochloa crus-galli</u>
	ELEIN	=	<u>Eleusine indica</u>
15	IPOSS	=	<u>Ipomoea species</u>
	SEBEX	=	<u>Sesbania exaltata</u>
	SIDSP	=	<u>Sida spinosa</u>
	SINAR	=	<u>Brassica kaber</u>

TABLEAU II

Taux d'application (g/ha)	Composé B	Bromoxynil	% d'inhibition de croissance					
			Bidens pilosa	Brassica kaber	Echinochloa crus-galli	Stade de croissance		
			2 feuilles	2-3 feuilles	4 feuilles			
4	0	0	30	31	0			
8	0	46		53	18			
16	0	68		81	21			
31	0	69		87	24			
0	8	0		21	0			
0	16	44		41	0			
0	31	82		78	0			
			Ob	Es	Ob	Es	Ob	
4	8	32	30	75	45	19	0	
8	8	65	46	81	62	11	18	
16	8	81	68	78	85	26	21	
31	8	87	69	83	90	33	24	
4	16	52	60	90	60	0	0	
8	16	74	70	90	72	35	18	
16	16	73	82	90	89	37	21	
31	16	86	82	100	93	36	24	
4	31	75	87	94	85	30	0	
8	31	92	90	96	89	43	18	
16	31	98	94	100	96	40	21	
31	31	96	94	93	97	66	24	

TABLEAU III

% d'inhibition de croissance

Taux d'application (g/ha)	Bromoxynil	Brassica kaber	Digitaria sanguinalis		
Compose C		2 feuilles	3-4 feuilles		
1	0	14	0		
2	0	18	30		
4	0	34	38		
8	0	71	82		
0	8	42	0		
0	16	71	0		
0	31	92	2		
		Ob	Es	Ob	Es
1	8	67	50	13	0
2	8	88	52	23	30
4	8	94	62	62	38
8	8	99	83	71	82
1	16	93	75	17	0
2	16	97	76	42	30
4	16	97	81	61	38
8	16	99	92	87	82
1	31	97	93	18	2
2	31	95	93	44	31
4	31	100	95	55	39
8	31	98	98	92	82

TABLEAU IV

Taux d'application (g/ha)	Bromoxynil	% d'inhibition de croissance	
		Ipomoea purpurea	Echinochloa crus-galli
Composé D		Stade de croissance	
4	0	35	13
8	0	58	8
16	0	69	77
31	0	72	97
63	0	87	99
125	0	93	100
		DE <sub>90</sub> 89, 46	DE <sub>50</sub> 11, 64
0	9	54	21
0	18	59	35
0	35	88	35
0	70	97	44
0	140	98	54
		DE <sub>90</sub> 44, 31	DE <sub>50</sub> 97, 69
		ob	ob
2	4	42	-
4	4	70	-
8	4	81	-
16	4	79	-
31	4	95	-
63	4	99	-
		DE <sub>90</sub> 16, 64	DE <sub>50</sub> 2, 92

TABLEAU IV (suite)

Composeé D	Bromoxynil	IPOSS (1 feuille)		ECHCG (3 feuilles)	
		Ob	Es	Ob	Es
1	9	50	-	34	-
2	9	74	-	43	-
4	9	90	70	58	31
8	9	94	81	76	27
16	9	93	86	93	82
		DE <sub>90</sub> 6,11	-	DE <sub>50</sub> 2,35	-
0,5	18	65	-	25	-
1	18	78	-	36	-
2	18	82	-	55	-
4	18	92	73	62	43
8	18	96	83	86	40
		DE <sub>90</sub> 3,15	-	DE <sub>50</sub> 1,68	-
0,25	35	83	-	36	-
0,5	35	85	-	30	-
1	35	92	-	34	-
2	35	96	-	51	-
4	35	97	92	70	43
		DE <sub>90</sub> 0,71	-	DE <sub>50</sub> 1,35	-
0,25	70	98		57	-
0,5	70	94	-	51	-
1	70	97	-	58	-
2	70	98	-	70	-
4	70	99	98	79	51
		DE <sub>90</sub> <0,25	-	DE <sub>50</sub> 0,33	-

TABLEAU V

Taux d'application (g/ha)	Bromoxynil	% d'inhibition de croissance		
		Ipomoea purpurea	Sida spinosa	Echinochloa crus-galli
Stade de croissance				
Composé E	Bromoxynil	1 feuille	1 feuille	3 feuilles
8	0	5	64	84
16	0	21	71	95
31	0	31	84	97
63	0	61	95	98
125	0	65	97	99
		DE <sub>50</sub> 56,06	DE <sub>50</sub> 5,35	DE <sub>90</sub> 11,02
0	9	26	25	37
0	18	65	23	24
0	35	82	37	39
0	70	90	51	50
0	140	97	73	46
		DE <sub>50</sub> 15,14	DE <sub>50</sub> 53,22	DE <sub>90</sub> >140
4	4	26	-	48
8	4	31	-	74
16	4	45	-	91
31	4	74	-	97
63	4	84	-	99
		DE <sub>50</sub> 13,98	DE <sub>50</sub> 3,82	DE <sub>90</sub> 12,38
Ob	Ob	Ob	Ob	Ob
4	-	-	-	56
8	-	-	-	84
16	-	-	-	97
31	-	-	-	98
63	-	-	-	100

TABLEAU V (suite)

Composé E	Taux d'application (g/ha)	Bromoxynil	% d'inhibition de croissance					
			Ipomoea purpurea			Sida spinosa		Echinochloa crus-galli
			Stade de croissance			1 feuille		3 feuilles
Ob	Es	Ob	Es	Ob				
2	9	52	-	28	-	71	-	
4	9	48	-	72	-	85	-	
8	9	49	30	75	73	91	90	
16	9	83	42	95	78	97	97	
31	9	88	49	97	88	99	98	
		DE <sub>50</sub> 3,99		DE <sub>50</sub> 3,16		DE <sub>90</sub> 6,22		
1	18	53	-	33	-	62	-	
2	18	79	-	68	-	68	-	
4	18	57	-	85	-	94	-	
8	18	90	67	94	72	93	88	
16	18	86	72	98	78	98	96	
		DE <sub>50</sub> 1,42		DE <sub>50</sub> 1,37		DE <sub>90</sub> 4,55		
0,5	35	73	-	36	-	57	-	
1	35	84	-	53	-	69	-	
2	35	88	-	85	-	87	-	
4	35	95	-	96	-	96	-	
8	35	92	83	97	77	98	90	
		DE <sub>50</sub> <0,5		DE <sub>50</sub> 0,76		DE <sub>90</sub> 2,44		
0,5	70	98	-	70	-	50	-	
1	70	98	-	81	-	80	-	

TABLEAU V (suite)

Composé E	Taux d'application (g/ha)	Bromoxynil	% d'inhibition de croissance							
			Ipomoea purpurea	Sida spinosa	Echinochloa crus-galli	Stade de croissance				
			1 feuille	1 feuille	3 feuilles	ob	Es	ob	Es	ob
2	70		89	-	84	-	90	-		
4	70		95	-	95	-	98	-		
8	70 DE <sub>50</sub> <0,5		97 DE <sub>50</sub>	90 <0,5	97 DE <sub>90</sub>	82 1,92	99	92		

TABLEAU VI

Taux d'application  
(g/ha)

F	Composé Bromo- xynil	BIDPI (2 feuilles)		SEBEX (2 feuilles)		DIGSA (3 feuilles)		ECHCG (4 feuilles)	
		Ob	Es	Ob	Es	Ob	Es	Ob	
16	0	4	-	80	-	19	-	33	-
31	0	24	-	96	-	25	-	62	-
63	0	33	-	99	-	45	-	85	-
125	0	51	-	100	-	55	-	98	-
8	0	18	-	45	-	8	-	12	-
16	0	64	-	72	-	14	-	25	-
32	0	96	-	92	-	11	-	22	-
16	8	64	22	94	89	9	26	36	42
31	8	59	38	99	98	14	31	63	67
63	8	85	46	100	99	20	49	86	86
125	8	79	60	100	100	39	59	99	98
16	16	87	66	97	94	19	30	47	50
31	16	95	73	100	99	41	35	67	72
63	16	95	76	100	100	35	52	92	88
125	16	97	83	100	100	41	61	97	98
16	31	97	96	97	98	12	28	44	48
31	31	100	97	100	100	11	33	77	71
63	31	100	97	100	100	37	51	90	88
125	31	99	98	100	100	47	60	98	98

TABLEAU VII

Taux d'application (g/ha)	Composé G	Bromoxynil	% d'inhibition de croissance					
			Bidens pilosa	Brassica kaber	Echinochloa crus-galli	Stade de croissance		
			2 feuilles	2-3 feuilles	4 feuilles			
4	0	0	32	62	0			
8	0	55		85	0			
16	0	64		95	11			
31	0	80		97	2			
0	8	0		21	0			
0	16	44		41	0			
0	31	82		78	0			
			Ob	Es	Ob	Es	Ob	Es
4	8	32	32	92	70	0	0	0
8	8	76	55	100	88	3	0	0
16	8	92	64	99	96	22	11	
31	8	98	80	100	97	29	2	
4	16	78	61	100	78	12	0	
8	16	97	74	99	91	21	0	
16	16	96	80	100	97	10	11	
31	16	98	89	100	98	41	2	
4	31	95	87	100	91	8	0	
8	31	98	92	100	97	27	0	
16	31	98	93	99	99	44	11	
31	31	99	96	100	99	39	2	

TABLEAU VIII  
Taux d'application  
(g/ha)

		% d'inhibition de croissance							
Composé	Bromoxy-	SINAR		DIGSA		ECHCG		ELEIN	
H	nil	(2 feuilles)	(3-4 feuilles)	(3-4 feuilles)	(4 feuilles)	(4 feuilles)	(4 feuilles)	(4 feuilles)	(4 feuilles)
		Ob	Es	Ob	Es	Ob	Es	Ob	Es
4	0	97	-	17	-	46	-	26	-
8	0	99	-	26	-	52	-	35	-
16	0	99	-	36	-	72	-	38	-
31	0	100	-	53	-	90	-	73	-
63	0	100	-	54	-	92	-	74	-
125	0	100	-	77	-	99	-	89	-
250	0	100	-	96	-	100	-	99	-
		$DE_{50} = 27,0$						$DE_{50} = 16,1$	
0	18	99	-	2	-	44	-	14	-
0	35	100	-	0	-	44	-	22	-
0	70	100	-	6	-	50	-	27	-
0	140	100	-	5	-	65	-	25	-
4	18	99	100	17	19	65	70	33	36
8	18	100	100	28	28	77	73	41	44
16	18	100	100	32	37	89	84	55	47
31	18	100	100	42	54	94	94	71	77
63	18	100	100	60	55	98	95	88	77
125	18	100	100	80	78	100	100	90	91
		$DE_{50} = 32,1$						$DE_{50} = 10,8$	
2	35	100	100	1	-	54	-	22	-
4	35	100	100	11	17	82	70	31	42
8	35	100	100	31	26	85	73	62	49
16	35	100	100	36	36	86	85	47	52
31	35	100	100	45	53	97	94	66	79
63	35	100	100	50	54	99	95	81	79
		$DE_{50} = 30,8$						$DE_{50} = 10,3$	
2	70	100	-	10	-	78	-	34	-
4	70	100	100	22	23	83	73	34	46
8	70	100	100	22	31	87	76	42	53
16	70	100	100	30	40	97	86	45	55
31	70	100	100	47	56	100	95	75	80
63	70	100	100	58	57	100	96	93	81
		$DE_{50} = 39,8$						$DE_{50} = 8,7$	
1	140	100	-	0	-	75	-	32	-
2	140	100	-	7	-	84	-	43	-
4	140	100	100	16	22	90	81	44	44
8	140	100	100	26	30	98	83	61	51
16	140	100	100	39	39	99	90	76	54
31	140	100	100	46	55	100	97	84	80
		$DE_{50} = 24,4$						$DE_{50} = 3,6$	

TABLEAU IX

Composé I	Bromoxynil	Taux d'application (g/ha)	% d'inhibition de croissance <i>Echinochloa crus-galli</i> Stade de croissance - 4 feuilles
4	0		29
8	0		49
16	0		65
31	0		78
63	0		90
125	0		91
250	0		95
		DE <sub>90</sub>	92,88
0	35		33
0	70		43
0	140		42
		DE <sub>90</sub>	>140
		Observé	Escompté
2	35	41	-
4	35	66	52
8	35	70	66
16	35	81	77
31	35	90	85
63	35	94	93
		DE <sub>90</sub> 32,92	-
2	70	47	-
4	70	66	60
8	70	74	71

TABLEAU IX (suite)

Taux d'application  
(g/ha)

% d'inhibition de croissance  
*Echinochloa crus-galli*  
Stade de croissance - 4 feuilles

Compose I	Bromoxynil	Observé	Escompté
16	70	83	80
31	70	93	87
63	70	97	94
		DE <sub>90</sub> 22,98	-
1	140	57	-
2	140	68	-
4	140	78	59
8	140	85	70
16	140	90	80
31	140	95	87
		DE <sub>90</sub> 14,14	

TABLEAU X

Taux d'application (g/ha)		% d'inhibition de croissance Brassica kaber Stade de croissance - 2 feuilles
Composé J		
	Bromoxynil	
1	0	47
2	0	60
4	0	86
8	0	95
0	8	42
0	16	71
0	31	92
		Observé
1	8	70
2	8	93
4	8	97
8	8	100
1	16	90
2	16	99
4	16	99
8	16	100
1	31	99
2	31	98
4	31	100
8	31	100
		Escompté
1	8	69
2	8	77
4	8	92
8	8	97
1	16	85
2	16	88
4	16	96
8	16	99
1	31	96
2	31	97
4	31	99
8	31	100

TABLEAU XI

Composé K	Taux d'application (g/ha)	Bromoxynil	% d'inhibition de croissance			
			Bidens pilosa	Echinochloa crus-galli	Stade de croissance	
			2 feuilles	4 feuilles		
2	0	0	0	53		
4	0	0	13	74		
8	0	0	41	82		
16	0	0	56	93		
0	8	8	22	0		
0	16	16	60	12		
0	31	31	98	16		
			Ob	Es	Ob	Es
2	8	39	22	64	53	
4	8	74	32	79	74	
8	8	89	54	90	82	
16	8	91	66	97	93	
2	16	68	60	64	58	
4	16	88	65	87	77	
8	16	94	76	90	84	
16	16	96	83	92	94	
2	31	99	98	83	61	
4	31	100	98	87	78	
8	31	97	99	88	85	
16	31	99	99	97	94	

TABLEAU XII

Composé L	Bromoxynil	Taux d'application (g/ha)		% d'inhibition de croissance					
		BIDPI (2 feuilles)	SIDSP (1-2 feuilles)	ECHCG (4 feuilles)	Ob	Es	Ob	Es	Ob
2	0	0	0	61					
4	0	2	0	68					
8	0	9	0	85					
16	0	17	5	93					
0	8	22	0	0					
0	16	60	28	12					
0	31	98	52	16					
		Ob	Es	Ob	Es	Ob	Es	Ob	Es
2	8	50	22	0	0	62	61		
4	8	41	24	1	0	85	69		
8	8	68	29	14	0	83	85		
16	8	72	35	46	5	96	93		
2	16	59	60	0	28	61	65		
4	16	82	61	25	28	87	72		
8	16	85	64	33	28	93	87		
16	16	92	67	55	32	98	94		
2	31	96	98	45	52	73	67		
4	31	97	98	64	52	87	73		
8	31	99	98	73	52	95	87		
16	31	98	98	74	54	98	94		

TABLEAU XIII

Composé M	Bromoxynil (g/ha)	% d'inhibition de croissance		
		BIDPI (2 feuilles)	IPOSS (1 feuille)	ECHCG (3 feuilles)
4	0	0	28	20
8	0	0	6	21
16	0	0	8	20
31	0	4	20	49
63	0	0	20	74
125	0	25	34	75
250	0	50	38	96
		DE 50>219,5		DE 50=28,0
0	4	0	21	22
0	9	0	18	25
0	18	18	2	27
0	35	78	17	37
0	70	92	8	39
0	140	100	5	50
		DE 50>30,2		DE 50=154,8
2	4	0	0	14
4	4	0	7	30
8	4	0	0	28
16	4	1	17	40
31	4	10	9	44
63	4	28	22	88
		DE 50>63		DE 50=17,0
1	9	0	6	15
2	9	5	12	20
4	9	14	4	42
8	9	3	11	40
16	9	12	10	51
31	9	31	18	79
		DE 50>31		DE 50=9,2
0,5	18	19	26	20
1	18	12	16	25
2	18	7	15	35
4	18	29	12	40
8	18	29	20	47
16	18	45	28	49
		DE 50=15,7		DE 50=12,3
0,25	35	41	2	20
0,5	35	72	9	33
1	35	51	1	35
2	35	59	0	41
4	35	51	20	50
8	35	62	10	55
		DE 50=3,0		DE 50=4,4

TABLEAU XIV

Composé N	Taux d'application (g/ha)	% d'inhibition de croissance			
		Bromoxynil	ABUTH (2 feuilles)	SIDSP (1 feuille)	DIGSA (4 feuilles)
8	0	66	45	20	32
16	0	70	47	12	37
31	0	80	55	27	43
63	0	85	61	47	68
125	0	94	75	58	89
250	0	100	83	68	95
valeurs de DE <sub>90</sub> :		58,8	18,0	84,4	25,2
0	18	31	23	3	27
0	35	24	35	5	31
0	70	89	33	8	42
0	140	100	29	8	44
0	280	98	41	17	51
valeurs de DE <sub>90</sub> :		74,0	460	5934	227,5
4	18	94	34	11	45
8	18	97	61	16	50
16	18	98	60	23	57
31	18	99	75	29	77
63	18	98	82	47	93
125	18	100	87	50	94
valeurs de DE <sub>90</sub> :		<4	7,6	105,3	7,6
4	35	97	48	27	66
8	35	96	60	25	71
16	35	100	70	37	82
31	35	100	76	34	81
63	35	100	82	45	88
125	35	100	87	52	93
valeurs de DE <sub>90</sub> :		<4	3,9	101,8	1,2
2	70	99	53	13	52
4	70	100	75	31	68
8	70	100	64	23	75
16	70	100	80	40	89
31	70	100	84	34	90
63	70	100	87	48	91
valeurs de DE <sub>90</sub> :		<2	1,5	49,9	1,5
1	140	89	41	18	52
2	140	95	27	20	63
4	140	100	45	33	66
8	140	99	57	18	63
16	140	100	74	31	70
31	140	100	79	43	74
valeurs de DE <sub>90</sub> :		1,1	4,4	40,2	0,6

L'équation de Limpel a pu être appliquée aux résultats obtenus dans cette série d'expériences dans plus de 220 cas. Parmi ces résultats, les valeurs escomptées étaient inférieures aux valeurs dans la grande majorité des 5 cas, ce qui met nettement en évidence un synergisme.

Les isoboles produites, représentées ci-après sur les Figures 4 à 12, sont nettement des courbes de type III pour un "effet bilatéral" (Tammes, op. cit. page 75, Figure 2), à savoir les Figures IV à VII et X à XII, ou des 10 courbes de type II pour un "effet unilatéral" (Tammes, op. cit. page 74, Figure 1) ce qui signifie que les Figures VIII et IX présentent l'une et l'autre la caractéristique d'un synergisme, ce qui confirme l'interprétation de l'équation de Limpel.

15 EXPERIENCE 3

Expérience conduite dans une serre, mettant en évidence l'interaction biologique entre le bromoxynil et le Composé D sur le maïs

Une large gamme de doses de bromoxynil (sous 20 forme du phénol technique) (9, 18, 35, 70 et 140 g/ha) et de Composé D (8, 16, 31, 63 et 125 g/ha) a été appliquée dans de l'acétone en un volume de pulvérisation de 290 l/ha à six pots identiques en matière plastique de 7,5 cm de côté remplis de terre végétale contenant un plant de maïs 25 au stade de croissance 3 feuilles.

Après pulvérisation, les pots ont été disposés en blocs randomisés dans une serre et ont été soumis à une sub-irrigation. Au bout de 11 jours, les plants ont été évalués pour déterminer le pourcentage de phytotoxicité 30 (réduction de la surface verte comparativement à des plants n'ayant pas subi de pulvérisation) :

0 = aucun effet, 100 = destruction totale. Comme le Tableau 11 permet de le constater, aucun des traitements n'a engendré une quelconque phytotoxicité chez 35 le maïs, ce qui indique que des mélanges de bromoxynil et

de Composé D ont pu être utilisés en toute sécurité dans cette culture.

TABLEAU XV

Composé D	Taux d'application (g/ha)	Bromoxynil	% de phytotoxicité Maïs
8		0	0
16		0	0
31		0	0
63		0	0
125		0	0
0		9	0
0		18	0
0		35	0
0		70	0
0		140	0
4		4	0
8		4	0
16		4	0
31		4	0
63		4	0
2		9	0
4		9	0
8		9	0
16		9	0
31		9	0
1		18	0
2		18	0
4		18	0
8		18	0
16		18	0
0,5		35	0
1		35	0
2		35	0
4		35	0
8		35	0
0,5		70	0
1		70	0
2		70	0
4		70	0
8		70	0

Conformément à une autre caractéristique de la présente invention, il est proposé un produit comprenant (a) du bromoxynil ou un de ses sels ou esters acceptables en agriculture, de préférence un sel métallique ou un sel d'amine ou bien un de ses esters formés avec un acide alcanoïque contenant 2 à 10 atomes de carbone, et (b) un dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione de formule générale I ou un de ses sels formés avec une base acceptable en agriculture, sous forme d'une préparation mixte, pour une utilisation simultanée, de manière séparée ou successive, par exemple dans la lutte contre la croissance de mauvaises herbes dans un milieu utilisé pour la culture du maïs, du blé ou de l'orge.

Conformément à une autre caractéristique de la présente invention, il est proposé des compositions convenant pour une utilisation herbicide, comprenant (a) du bromoxynil ou un de ses sels ou esters acceptables en agriculture, de préférence un sel métallique ou un sel d'amine ou bien un de ses esters formés avec un acide alcanoïque contenant 2 à 10 atomes de carbone, et (b) un dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione de formule générale I ou un de ses sels formés avec une base acceptable en agriculture, par exemple en un rapport en poids/poids de 14:1 à 1:3,33, avantageusement de 6:1 à 1,1:2 et de préférence de 6:1 à 1:1,25 d'équivalent d'acide (a) à l'équivalent d'acide (b) en association avec, et de préférence dispersés de manière homogène dans, un ou plusieurs diluants ou véhicules et/ou agents tensio-actifs compatibles, acceptables du point de vue herbicide (c'est-à-dire des diluants, véhicules ou agents tensio-actifs du type acceptable de manière générale dans la pratique en raison de leur possibilité d'utilisation dans des compositions herbicides et qui sont compatibles avec le bromoxynil et des dérivés de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione. L'expression "dispersé de manière homogène" qualifie des

compositions dans lesquelles le bromoxynil et les dérivés de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione sont dissous dans les autres constituants. L'expression "compositions herbicides" est utilisée de manière générale pour désigner non seulement des compositions qui sont prêtes à l'emploi comme herbicides, mais également des concentrés qui doivent être dilués avant utilisation. De préférence, les compositions contiennent 0,05 à 90 % en poids de bromoxynil et d'un ou plusieurs dérivés de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione.

Les compositions herbicides peuvent contenir à la fois un diluant ou véhicule et un agent tensio-actif (par exemple un agent mouillant, dispersant ou émulsionnant). Des agents tensio-actifs qui peuvent être présents dans les compositions herbicides de la présente invention peuvent être du type ionique ou du type non ionique, ces agents étant par exemple des sulforicinoléates, des produits à base de produits de condensation de l'oxyde d'éthylène avec des nonyl- ou octylphénols, ou bien des esters d'acides carboxyliques d'anhydrosorbitols qui ont été rendus solubles par éthérification des groupes hydroxy libres par condensation avec l'oxyde d'éthylène, des sels de métaux alcalins et des sels de métaux alcalino-terreux ou des esters de l'acide sulfurique et des acides sulfoniques tels que les dinonyl- et dioctyl-sulfosuccinates de sodium et des sels de métaux alcalins et de métaux alcalino-terreux de dérivés d'acide sulfonique de haut poids moléculaire tels que les lignosulfonates de sodium et de calcium. Des exemples de diluants ou supports solides convenables sont le silicate d'aluminium, le talc, la magnésie calcinée, le kieselguhr, le phosphate tricalcique, le liège pulvérisé, le noir de carbone absorbant et des argiles telles que le kaolin et la bentonite. Les compositions solides (qui peuvent être sous forme de poudres pour poudrage, de granules ou de poudres mouillables) sont de préférence préparées par broyage du bromoxynil et du

dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione avec des diluants solides ou imprégnation des diluants ou supports solides avec des solutions de bromoxynil et de dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione dans des solvants volatils,  
5 évaporation des solvants et, si nécessaire, broyage des produits de manière à obtenir des poudres. Des formulations granulaires peuvent être préparées par absorption du bromoxynil et du dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione (dissous dans des solvants volatils) sur les diluants ou  
10 supports solides sous forme granulaire et évaporation des solvants, ou par granulation des compositions sous forme de poudres obtenues de la manière décrite ci-dessus. Les compositions herbicides solides, en particulier des poudres mouillables, peuvent contenir des agents mouillants ou  
15 dispersants (par exemple des types décrits ci-dessus) qui peuvent servir également, lorsqu'ils sont solides, de diluants ou de supports.

Les compositions liquides conformes à la présente invention peuvent être sous forme de solutions,  
20 suspensions et émulsions aqueuses, organiques ou aqueuses-organiques qui peuvent renfermer un agent tensio-actif. Des diluants liquides convenables pour l'incorporation aux compositions liquides comprennent l'eau, l'acétophénone, la cyclohexanone, l'isophorone, le toluène, le xylène et des  
25 huiles minérales, animales et végétales (ainsi que des mélanges de ces diluants). Les agents tensio-actifs, qui peuvent être présents dans les compositions liquides, peuvent être ioniques ou non ioniques (par exemple des types décrits ci-dessus) et, lorsqu'ils sont liquides,  
30 peuvent servir également de diluants ou de supports.

Les poudres mouillables et les compositions liquides sous forme de concentrés peuvent être diluées avec de l'eau ou d'autres diluants convenables, par exemple des huiles minérales ou végétales, en particulier dans le cas  
35 de concentrés liquides dans lesquels le diluant ou véhicule

est une huile, ce qui donne des compositions prêtes à l'emploi. Lorsque cela est désiré, des compositions liquides de bromoxynil et de dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione peuvent être utilisées sous forme de concentrés auto-émulsionnables contenant les substances actives dissoutes dans les agents émulsionnans ou dans des solvants contenant des agents émulsionnans compatibles avec les substances actives, la simple addition d'eau à ces concentrés produisant des compositions prêtes à l'emploi.

Des concentrés liquides dans lesquels le diluant ou véhicule est une huile peuvent être utilisés sans autre dilution au moyen de la technique de pulvérisation électrostatique.

Les compositions herbicides conformes à la présente invention peuvent contenir également, si cela est désiré, des adjuvants classiques tels que des adhésifs, des colloïdes protecteurs, des épaississants, des agents augmentant la pénétration, des stabilisants, des agents séquestrants, des agents inhibant la flocculation, des colorants et des inhibiteurs de corrosion. Ces adjuvants peuvent servir également de supports ou diluants.

Des compositions herbicides appréciées, conformément à la présente invention, sont des concentrés de suspensions aqueuses qui comprennent 10 à 70 % en poids/volume de bromoxynil et de dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione, 2 à 10 % en poids/volume d'agent tensio-actif, 0,1 à 5 % en poids/volume d'épaississant et 15 à 87,9 % en volume d'eau ; des poudres mouillables qui comprennent 10 à 90 % en poids/poids de bromoxynil et de dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione, 2 à 10 % en poids/poids d'agent tensio-actif et 8 à 88 % en poids/poids de diluant ou support solide ; des concentrés hydrosolubles liquides qui comprennent 10 à 30 % en poids/volume de bromoxynil et de dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione, 5 à 25 % en poids/volume d'agent tensio-actif et 45 à 85 %

en volume d'un solvant miscible à l'eau, par exemple le diméthylformamide ; des concentrés de suspensions émulsionnables liquides qui comprennent 10 à 70 % en poids/volume de bromoxynil et de dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione, 5 à 15 % en poids/volume d'agent tensio-actif, 0,1 à 5 % en poids/volume d'épaississant et 10 à 84,9 % en volume de solvant organique ; des granules qui comprennent 2 à 10 % en poids/poids de bromoxynil et de dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione, 0,5 à 2 % en poids/poids d'agent tensio-actif et 88 à 97,5 % en poids/poids d'un support granulaire ; et des concentrés émulsionnables qui comprennent 0,05 à 90 % en poids/volume, et de préférence 1 à 60 % en poids/volume, de bromoxynil et de dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione, 0,01 à 10 % en poids/volume, et de préférence 1 à 10 % en poids/volume, d'agent tensio-actif et 9,99 à 99,94 %, et de préférence 39 à 98,99 %, en volume de solvant organique.

Les compositions herbicides conformes à la présente invention peuvent comprendre également du bromoxynil et un dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione en association avec, et de préférence dispersés de manière homogène dans, un ou plusieurs autres composés doués d'activité pesticide et, si cela est désiré, un ou plusieurs diluants ou supports, agents tensio-actifs et adjuvants classiques acceptables du point de vue pesticide, tels qu'ils ont été décrits précédemment. Des exemples d'autres composés doués d'activité pesticide qui peuvent être incorporés aux, ou utilisés conjointement avec les, compositions herbicides de la présente invention comprennent des herbicides, destinés par exemple à élargir la gamme d'espèces de mauvaises herbes contre laquelle il est possible de lutter, par exemple l'alachlore (2-chloro-2,6-diéthyl-N-méthoxyméthylacétanilide), la bentazone (2,2-dioxyde de 3-isopropyle-1H-2,1,3-benzothiadiazine-4(3H)-one), la cyanazine (2-chloro-4-(1-cyano-1-méthyléthylamino-

no)-6-éthylamino-1,3,5-triazine), le 2,4-D ((acide 2,4-dichlorophénoxy)acétique), le MCPA [acide 4-chloro-2-méthylphénoxyacétique], des sulfonylurées, par exemple le nicosulfuron [2-(4',6'-diméthoxyypyrimidine-2'-ylcarbamoyl-sulfamoyl)-N,N-diméthylnicotinamide] et le CMPP (connu également sous le nom de mécoprop) [acide  $\pm$ -(2,4-chloro-2-méthylphénoxy)propionique] ; des insecticides, par exemple des carbamates (tels que le carbofuran), des organophosphates (par exemple le chlorpyrifos), des pyréthroïdes synthétiques (par exemple la cyperméthrine), des acylurées (par exemple le téflubenzuron) et Bacillus thuringiensis ; et des fongicides, par exemple métalaxyl, la carboxine et le captafol. D'autres substances douées d'activité biologique qui peuvent être incorporés aux, ou utilisées conjointement avec les, compositions herbicides de la présente invention sont des régulateurs de croissance des plantes et des engrains contenant, par exemple, de l'azote, du potassium et du phosphore, et des oligo-éléments connus pour être essentiels au développement réussi des végétaux, par exemple le fer, le magnésium, le zinc, le manganèse, le cobalt et le cuivre.

Les composés doués d'activité pesticide et les autres substances biologiquement actives qui peuvent être incorporées aux, ou utilisés conjointement avec les, compositions herbicides de la présente invention, par exemple ceux mentionnés précédemment, et qui sont des acides peuvent, si cela est désiré, être utilisés sous forme de dérivés classiques, par exemple des sels de métaux alcalins et des sels d'amine ainsi que des esters.

Les compositions de la présente invention peuvent être mises sous forme d'un produit comprenant du bromoxynil et un dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione de formule générale I, suivant la définition précitée, et, facultativement, d'autres composés biologiquement actifs tels qu'ils ont été définis précédemment ou, comme cela est

préféré, une composition herbicide répondant à la définition précitée, et de préférence un concentré herbicide qui doit être dilué avant utilisation, comprenant du bromoxynil et un dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione dans un 5 récipient destiné à contenir ledit bromoxynil et ledit dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione ou bien ladite composition herbicide, avec des instructions associées physiquement au récipient précité, indiquant la manière d'utiliser ledit bromoxynil et ledit dérivé de 2-benzoyl-10 cyclohexane-1,3-dione ou ladite composition herbicide présents dans ce récipient pour lutter contre la croissance de mauvaises herbes. Les récipients sont habituellement des types utilisés classiquement pour l'entreposage de substances chimiques qui sont des matières solides aux 15 températures ambiantes normales et des compositions herbicides, en particulier sous forme de concentrés, par exemple des bidons et des tonnelets métalliques constitués d'un métal, pouvant être vernis intérieurement, et de matières plastiques, des bouteilles en verre et en matières 20 plastiques et, lorsque le contenu du récipient est une substance solide, par exemple des compositions herbicides granulaires, des boîtes, par exemple des boîtes en carton, des boîtes en matières plastiques et des boîtes métalliques, ou bien des sacs. Les récipients possèdent habituel-25 lement une capacité suffisante pour contenir des quantités des ingrédients actifs ou des compositions herbicides permettant de traiter au moins 0,5 hectare de terrain pour lutter contre la croissance de mauvaises herbes présentes sur ce terrain, mais n'excèdent pas un volume qui convient 30 pour les procédés classiques de manipulation. Les instructions sont associées physiquement au récipient, par exemple par impression directe sur ce récipient ou bien sur une étiquette ou une fiche fixée à ce récipient. Les instructions indiquent mutuellement que le contenu du récipient, 35 si nécessaire après dilution, doit être appliqué pour

lutter contre la croissance de mauvaises herbes à des taux d'application de 2 g à 350 g de e.a. de bromoxynil et de 0,5 à 500 g de e.a. de dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione par hectare de la manière et aux fins décrites 5 précédemment.

Les exemples suivants illustrent des compositions herbicides conformes à la présente invention et des compositions herbicides convenant pour l'utilisation dans le procédé de lutte contre la croissance de mauvaises 10 herbes conformément à la présente invention.

EXEMPLE 1

Une poudre hydrosoluble a été préparée à partir de :

Composé A	60 %	en poids/poids
15 Carbonate de sodium	25 %	en poids/poids
Atlox 4901	3,75 %	en poids/poids
Métaphosphate de sodium	4 %	en poids/poids
Silice précipitée	7,25 %	en poids/poids

en utilisant simultanément tous les ingrédients et en les 20 broyant dans un broyeur à marteaux.

EXEMPLE 2

Un mélange dans le rapport 14:1 a été formé par mélange en réservoir de 1,6 l d'une formulation de concentré émulsionnable disponible dans le commerce 25 contenant 225 g/l d'équivalent phénolique de bromoxynil sous forme de l'ester octanoïque avec 42 g de la composition de l'Exemple 1 dans un volume de 200 l d'une solution à 0,2 % en volume/volume de produit de condensation nonylphénol-oxyde d'éthylène dans l'eau. Le liquide de 30 pulvérisation résultant a été appliqué à un hectare de maïs pour lutter contre Amaranthus retroflexus, Chenopodium album, Solanum nigrum et Xanthium pensylvanicum.

EXEMPLE 3

Un mélange dans le rapport 1:3,33 a été formé 35 en mélangeant en réservoir 667 ml d'une formulation de

concentré émulsionnable disponible dans le commerce contenant 225 g/l d'équivalent phénolique de bromoxynil sous forme de l'ester octanoïque avec 833 g de la composition de l'Exemple 1 dans un volume de 200 l d'une solution aqueuse à 0,2 % en volume/volume de produit de condensation nonylphénol-oxyde d'éthylène. Le liquide de pulvérisation résultant a été appliqué à un hectare de maïs pour lutter contre Bidens pilosa, Eleusine indica, Echinochloa crus-galli et Digitaria sanguinalis.

Dans les formulations mixtes mentionnées dans les Exemples précités, le dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione peut être remplacé par d'autres dérivés de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione de formule générale I.

Les procédés décrits dans les brevets européens publiés sous les N° 135 191, 137 963 et 186 118 peuvent être utilisés pour préparer les composés de formule générale I.

Des cyclohexane-1,3-diones intermédiaires peuvent être préparés d'une manière similaire à celle décrite dans le brevet allemand publié sous le N° 2 412 313 et le brevet européen publié sous le N° 61 669.

L'exemple de référence suivant illustre la préparation de composés de formule générale I.

#### EXEMPLE DE REFERENCE I

##### 25 Composé G

Une solution de chlorure de 4-méthylsulfonyl-2-nitrobenzoyle (9,62 g) dans du dichlorométhane anhydre (50 ml) a été ajoutée à une solution sous agitation de triéthylamine (5,6 ml) et de 5,5-diméthylcyclohexane-1,3-dione (5 g) dans du dichlorométhane anhydre (70 ml) en un temps de 30 minutes et le mélange réactionnel a été agité à température ambiante pendant 4 heures. De la triéthylamine (15,3 ml) et de l'acétone-cyanhydrine (0,5 ml) ont été ajoutées successivement et le mélange réactionnel a été agité à température ambiante pendant 18 heures. Le mélange

réactionnel a été lavé successivement avec de l'acide chlorhydrique 2 N ( $2 \times 50$  ml) et de l'eau ( $2 \times 50$  ml), déshydraté sur du sulfate de magnésium et évaporé sous pression réduite, ce qui a donné une substance vitreuse de 5 couleur jaune qui a été recristallisée dans le méthanol (20 ml), ce qui a permis d'obtenir de la 2-(4-méthylsulfonyl-2-nitrobenzoyl)-5,5-diméthylcyclohexane-1,3-dione (6,4 g), point de fusion 156,5-158°C, sous forme d'une substance solide cristalline de couleur jaune.

10 En procédant d'une manière similaire à celle décrite ci-dessus, on a préparé les composés suivants :

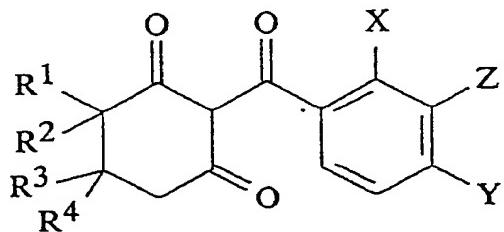
Composé	P.F./°C
A	140-141,5
B	142-143,5
C	131-133
D	139-140
E	140-142
F	-
H	112-114

Composé	P.F./°C
H	112-114
I	86-87
J	133-135 "
K	137-138
L	115-117
M	-
N	172-174

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif, mais nullement limitatif, et que de nombreuses modifications peuvent y être apportées 15 sans sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour lutter contre la croissance de mauvaises herbes dans un milieu, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer à ce milieu (a) du bromoxynil ou un de ses sels ou esters acceptables en agriculture, et (b) un dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione de formule générale I :



I

dans laquelle :

10 (i) Z représente un atome d'hydrogène ;  
R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

15 R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup>, qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

X représente un atome de chlore ou un groupe nitro,

Y représente un groupe méthylsulfonyle ou  
20 trifluorométhyle ; ou

(ii) Z représente un atome de chlore ;  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> représentent chacun un atome d'hydrogène,

25 X représente un atome de chlore ; et

Y représente un groupe méthylsulfonyle ; ou un de ses sels formés avec une base acceptable en agriculture.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, dans le composé de formule générale I

Z représente un atome d'hydrogène ; et R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> représentent l'un et l'autre des atomes d'hydrogène ou bien représentent l'un et l'autre des groupes méthyle.

5 3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, dans le composé de formule générale I

R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent l'un et l'autre des atomes d'hydrogène ou bien représentent l'un et l'autre des 10 groupes méthyle, et

R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> représentent l'un et l'autre des atomes d'hydrogène ou bien représentent l'un et l'autre des groupes méthyle.

4. Procédé suivant la revendication 1, 2 ou 3, 15 caractérisé en ce qu'un taux d'application de 2 g à 350 g de e.a./ha de bromoxynil et un taux d'application de 0,5 g à 500 g de e.a./ha d'un dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione de formule générale I sont utilisés.

5. Procédé suivant l'une quelconque des 20 revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un taux d'application de 150 à 350 g de e.a./ha de bromoxynil et un taux d'application de 25 à 500 g de e.a./ha d'un dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione de formule générale I sont utilisés.

25 6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un taux d'application de 150 à 350 g de e.a./ha de bromoxynil et un taux d'application de 50 à 400 g de e.a./ha d'un dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione de formule générale I 30 sont utilisés.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un taux d'application de 200 à 300 g de e.a./ha de bromoxynil et un taux d'application de 50 à 250 g de e.a./ha de dérivé de 35 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione de formule générale I sont

utilisés.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre dans un milieu utilisé pour la culture du maïs, 5 du blé ou de l'orge.

9. Produit, caractérisé en ce qu'il comprend

(a) du bromoxynil ou un de ses sels ou esters acceptables en agriculture, et

(b) un dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione de formule générale I suivant la revendication 1, 2 ou 3, ou un de ses sels formés avec une base acceptable en agriculture,

sous forme d'une préparation mixte destinée à une utilisation de manière simultanée, séparée ou successive.

10. Composition herbicide, caractérisée en ce qu'elle comprend

(a) du bromoxynil ou un de ses sels ou esters acceptables en agriculture, et

(b) un dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione de formule générale I suivant la revendication 1, 2 ou 3 ou un de ses sels formés avec une base acceptable en agriculture, en association avec un diluant ou support et/ou agent tensio-actif acceptables du point de vue 25 herbicide.

11. Composition suivant la revendication 10, caractérisée en ce que le rapport du bromoxynil (équivalent d'acide) au dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione (équivalent d'acide) est compris dans l'intervalle de 14:1 30 à 1:3,33 en poids/poids.

12. Composition suivant la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que le rapport du bromoxynil (e.a.) au dérivé de 2-benzoylcyclohexane-1,3-dione (e.a.) est compris dans l'intervalle de 6:1 à 1:1,25 en poids/poids.